

Fractals en sistemes químic-físics: electrodeposició

Francesc Mas, Francesc Sagués, Josep Claret i Pedro P. Trigueros

Departament de Química Física. Universitat de Barcelona

Introducció

Durant la passada dècada ha estat del tot reconegut pels científics en general, i els físics, químics, biòlegs, etc., en particular, que la majoria de les estructures que formen part del seu camp d'estudi posseeixen un tipus bastant especial de complexitat geomètrica. Aquest interès va sorgir amb el treball de B. Mandelbrot (Mandelbrot, 1977; 1982; 1989), el qual va recalcar les similituds de les propietats geomètriques particulars d'aquests objectes complexos amb les costes dels continents, les branques dels arbres o les superfícies dels núvols. Ell va introduir el nom *fractal* per a aquestes formes complexes per expressar que es poden caracteritzar per una dimensionalitat fraccionària (fractal). Amb el desenvolupament de la recerca en aquesta direcció, la llista dels exemples de fractals ha esdevingut extraordinàriament gran, i inclou tot tipus d'estructures, des d'agregats microscòpics fins a cúmuls de galàxies.

Un camp molt important on les fractals han estat observades és el dels fenòmens de creixement lluny de l'equilibri, que són molt comuns en diferents camps de la ciència i la tecnologia. Exemples d'aquests processos són la solidificació dendrítica en un medi sobrefredat, la digitació viscosa (*viscous fingering*) quan un fluid viscos s'injecta dins d'un altre fluid més viscos, l'agregació col·loidal, la dissolució química, la cristallització d'una sal per precipitació química, la ruptura dielèctrica d'una descàrrega elèctrica dins d'un medi dielèctric, l'electrodeposició d'ions sobre un elèctrode i la formació de polímers conductors per electropolimerització. En els experiments que condueixen a aquests tipus d'estructures (figures 1 i 2), es van fer servir normalment mostres quasi-bidimensionals. El moviment de les interfases es pot modelitzar mitjançant la distribució espacial d'una magnitud que satisfà una equació de Laplace ($\Delta\phi = 0$) amb condicions de contorn mòbils.

Una classe molt important d'aquest tipus d'estructures es pot caracteritzar com a estructures de ramificació oberta (figures 1C i 1F). Aquests objectes es poden descriure en termes de la geometria fractal. Això significa que el volum $V(R)$ de la regió limitada per la interfase escala amb la mida lineal de l'objecte d'una forma no trivial

$$V(R) \sim R^D \quad (1)$$

on $D < d$ és típicament un nombre fraccionari anomenat

la dimensió fractal i d és la dimensió euclidiana de l'espai on el creixement de l'estructura fractal està immers.

Les raons per al ràpid desenvolupament de la recerca en aquest camp del creixement fractal són diverses. L'interès està fortament motivat pel fet que els fenòmens de creixement fractal estan estretament relacionats amb molts processos d'importància pràctica. En mencionarem tres: i) la textura interna dels aliatges deguda a les estructures dendrítiques que es desenvolupen durant la seva solidificació és en gran part responsable de la majoria de les seves propietats mecàniques; ii) una altra àrea d'aplicació és en l'obtenció secundària de petroli, on l'aigua bombejada dins d'un pou s'empra per forçar el petroli a fluir cap als pous veïns —l'eficàcia d'aquest mètode està influïda per l'estructura fractal dels dits viscosos (figures 1D-F) corresponents a la interfase petroli-aigua—; iii) finalment, el coneixement dels diferents tipus d'estructures generades per electrodeposició (figures 1A-C) es pot aplicar a l'estudi de la corrosió i la protecció de superfícies metàl·liques, i també a la possibilitat de fer servir electrodiòsits com a nous catalitzadors de reaccions que tinguin lloc sobre superfícies metàl·liques *fractals* per a l'obtenció de materials amb noves propietats.

Geometria fractal

El nostre coneixement actual de les fractals és en gran part degut a l'interès creixent a caracteritzar-les. Algunes de les propietats bàsiques d'objectes amb dimensions anòmales varen ser apuntades i investigades a principi de segle per F. Hausdorff (1919) i A.S. Besicovich (1935). La rellevància de les fractals a les ciències experimentals va ser apuntada per B. Mandelbrot, el qual va demostrar la riquesa de la geometria fractal i va desenvolupar importants nous resultats en els seus llibres (Mandelbrot, 1977; 1982). El propòsit d'aquest apartat és donar una introducció als conceptes bàsics i a les propietats de les fractals.

Una propietat d'aquestes estructures, que és interessant estudiar, és la que es coneix com autosemblança; diem que un objecte fractal és autosemblant quan la seva morfologia no depèn de l'escala en què ens el mirem. Això significa que si primer tallem una part de la fractal i llavors l'ampliem a la mida de l'objecte de partida, llavors l'objecte resultant serà semblant a l'original.

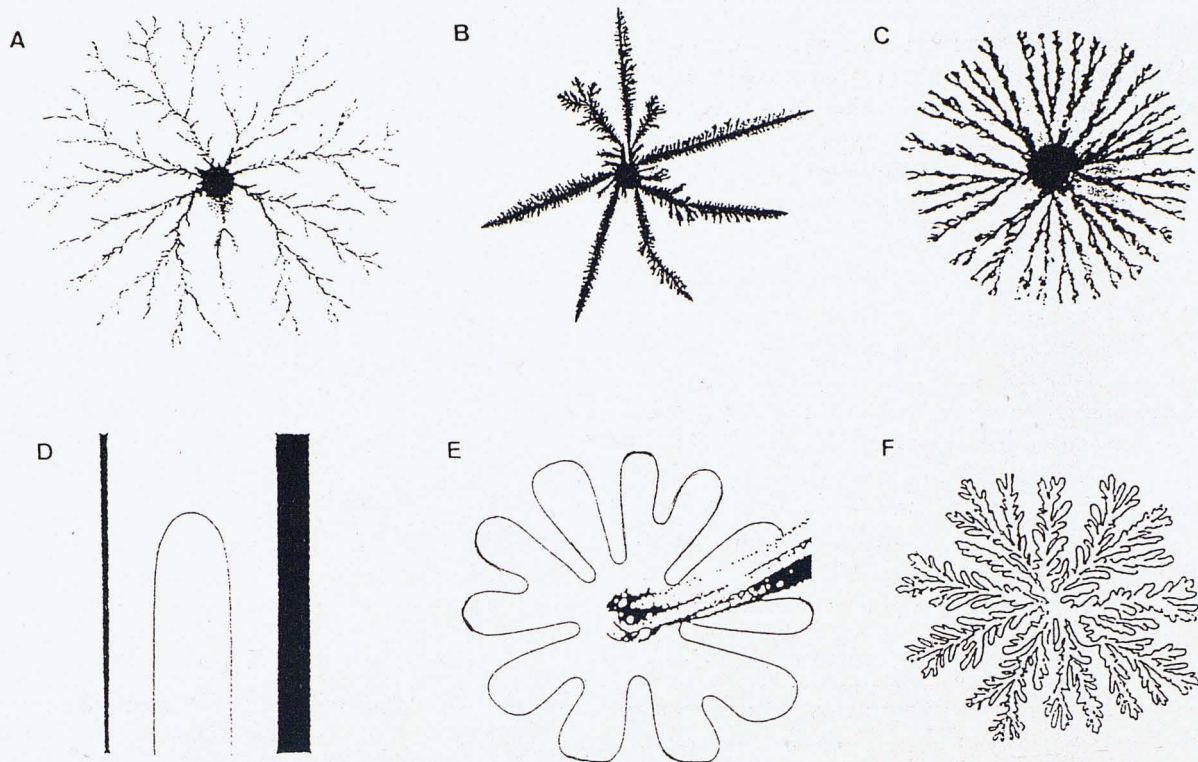


Figura 1: Exemples d'estructures que donen lloc a geometries complexes en diversos experiments de creixement d'interfases inestables. (A, B i C): electrodeposició de Zn. (D, E i F): digitació viscosa ('viscous fingering') d'aire injectat en oli

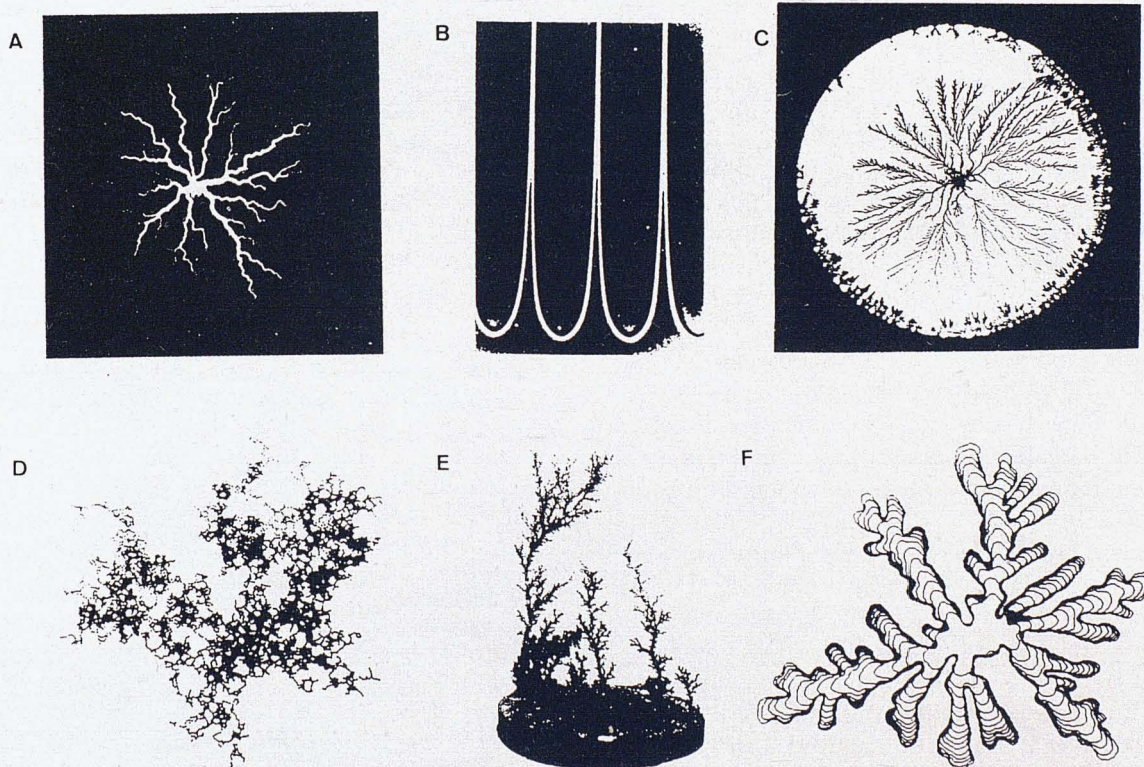


Figura 2: Altres exemples d'estructures complexes que apareixen en diversos tipus d'experiments: (A) descàrrega elèctrica en un dielèctric. (B) solidificació direccional d'àcid pivàlic. (C) electropolimerització de pirrole per donar un polímer conductor de polipirrole. (D) agregació col·loidal d'or. (E) arbres tridimensionals obtinguts al final d'un experiment de dissolució química. (F) creixement d'un cristall de NH_4Cl per precipitació

Si estem considerant un objecte geomètric immers en un espai euclidià de dimensió d , una manera de determinar la seva mesura d -dimensional és la següent: primer es recobreix l'objecte amb boles d -dimensionals de radi l , i si $N(l)$ és el nombre mínim de boles necessari per recobrir-lo,

$$V_d(l) \equiv N(l) \cdot l^d \quad (2)$$

dóna una estimació superior de la d -mesura (estimació més aproximada com més petit és l). Finalment, la d -mesura V_d es defineix com el límit de $V_d(l)$ per a $l \rightarrow 0$.

Per a objectes d -dimensionals estàndards, $V_d(l)$ tendeix a V_d finit molt de pressa. Per a altres objectes estàndards, amb una dimensionalitat més petita que d (com ara una superfície o una corba immerses en un espai de dimensió $d = 3$) tenim que $V_d = 0$, però que en canvi $V_{d_1} \neq 0$ per a algun $d_1 < d$ ($d_1 = 1$ per a una corba i $d_1 = 2$ per a una superfície).

Per als objectes fractals, en canvi, normalment no hi ha cap valor sencer $d_1 \leq d$ per al qual V_{d_1} sigui no nul i finit.

Considerem per exemple la mida de la costa sud de Noruega (figura 3) (Feder, 1988), on hi ha la majoria de fiords. La podem dibuixar en un mapa bidimensional ($d = 2$). Si mesurem la longitud total (1-mesura) veurem que $V_1(l)$ creix indefinidament per a $l \rightarrow 0$, i així diem que la longitud total V_1 de la costa és infinita. Per contra, si mesurem l'àrea recoberta (2-mesura) per la costa, tenim que $V_2(l)$ tendeix a zero quan $l \rightarrow 0$. No hi ha doncs cap valor sencer $d' \leq d$ per al qual $V_{d'}$ sigui finit i no nul. La costa sud de Noruega és molt més llarga que una corba però té una àrea infinitesimal. Aplicar tot això a la longitud de la Costa Brava o de l'illa de Menorca fóra també interessant.

Tanmateix, per als objectes fractals podem trobar un D no sencer, $D \leq d$, per al qual el límit de $V_D(l)$ quan $l \rightarrow 0$ és igual a V_D , finit i no nul. Aquesta D s'anomena *dimensió fractal*.

En general, anomenem fractal un objecte físic, si en mesurar-ne el volum, superfície o longitud amb hiper-boles d -dimensionals, $(d - 1)$ -dimensionals, etc., no és possible obtenir una mesura finita (de bona convergència) en anar canviant l sobre diferents ordres de magnitud ($l \rightarrow 0$).

Normalment es fan servir dos tipus d'aproximacions a l'hora de determinar la dimensió fractal D : Per al cas d'estructures fractals que creixen, on hi ha una longitud mínima típica, a , el volum $V(L)$ d'una regió d -dimensional de mida L de la fractal és una funció de la mida L de l'objecte. Si determinem $V(L)$ per recobriment de boles o caixes de longitud l (usualment s'assumeix $l = a = 1$), llavors $V(L) = N(L)$, on $N(L)$ és el nombre d'aquestes caixes

$$N(L) \sim L^D \quad (3)$$

amb



Figura 3: Costa sud de Noruega, digitalitzada d'un atlas amb una resolució de 1800×1200 pixels. Exemple de recobriment de caixes amb $\epsilon \approx 50$ Km

$$D = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\log N(L)}{\log(L)} \quad (4)$$

Per a fractals que tenen L fixat, D es defineix a partir de com escala $N(l)$ com a funció d'una longitud decreixent l , on $N(l)$ és el nombre mínim de caixes d -dimensionals d'aresta l necessàries per recobrir l'estructura

$$N(l) \sim l^{-D} \quad (5)$$

amb

$$D = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\log N(l)}{\log(1/l)} \quad (6)$$

Fins ara hem parlat del fet que l'objecte que considerem té una longitud d'escala mínima (la mida de les

partícules o la resolució experimental) i una de màxima (la mida total de l'estructura). La mida finita ($L < \infty$) de les fractals experimentals fa possible introduir una magnitud adimensional

$$\varepsilon \equiv l/L \quad (7)$$

la qual representa la mida de les caixes normalitzada per la longitud de l'estructura. Això ens permetrà unificar les dues maneres de calcular que abans esmentàvem, és a dir, per al cas de fractals en creixement, mantenim constant l i augmentem L , mentre que per a fractals ja generades, mantenim constant L i disminuïm l . Aleshores les equacions (3) i (5) es poden escriure en termes d'aquesta magnitud adimensional, ε , com

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-D} \quad (8)$$

on $N(\varepsilon)$ serà el nombre mínim de boles de radi εL (o caixes de mida εL) d -dimensionals que recobreixen la fractal i D és la dimensió fractal de l'objecte que s'obté de forma anàloga a (4) i (6)

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\varepsilon)}{\log(\varepsilon)} \quad (9)$$

Naturalment, per a un objecte real, les lleis d'escala (3), (5) i (8) només es compleixen per a un interval de longituds d'escala entre un límit inferior (generalment la resolució de l'aparell amb què el mirem: lupa, microscopi, etc.) i un límit superior, que sol ser la mida de l'estructura un cop formada.

Com a exemple d'aplicació d'aquest mètode, es pot calcular la dimensió fractal de la costa sud dels fiords de Noruega (figura 3) i resulta ser $D = 1,52 \pm 0,01$ (Feder, 1988) dins d'una mida d'escala d'entre 500 m i 10 Km.

De fet, aquesta dimensió fractal D és un cas particular de la dimensió fractal introduïda per F. Hausdorff l'any 1919 i A.S. Besicovich l'any 1935, i està relacionada amb la dimensió de capacitat D_c introduïda per A. N. Kolmogorov i V. M. Tihomirov (1959). La idea original de Hausdorff era definir una dimensió fractal que fos independent de la resolució de l'escala en què ho mirem, ε . En general, ja veurem que per a fractals obtingudes de forma experimental no es complirà que D sigui independent de l'escala en què ens ho mirem, ε , però hi haurà un domini d'escala en què podrem dir que D és una bona dimensió fractal.

Com a resum podrem dir que les fractals ordinàries són objectes per als quals D , determinada a partir de (9), és més petita que la dimensió topològica, d , de l'espai en què la fractal està immersa ($D < d$).

Tipus de fractals

Dins de la gran diversitat d'estructures fractals, ens restringirem a les classes més importants i en destacarem els aspectes més rellevants referits al fenomen de la seva formació.

A causa del fet que les fluctuacions són sempre presents en els processos físics, aquests no condueixen mai a estructures amb una simetria ben definida. Direm doncs que les fractals físiques són més o menys aleatòries amb un grau de simetria baix.

De totes maneres, fóra interessant considerar les construccions simples i idealitzades que porten a estructures fractals. Això constitueix el tipus de fractal que s'anomena determinista ja que està generat per una llei determinista, p.e. corba de von Koch, junta de Sierpinski, etc. (Mandelbrot, 1982; Vicsek, 1989). En general, en construir una fractal matemàtica per creixement a partir d'una llei determinista, hom comença amb un objecte (partícula) de mida lineal a . En un primer pas ($k = 1$), $n - 1$ còpies de l'objecte llavor s'afegeixen a l'original de manera que la mida lineal de la configuració resultant esdevingui $r \cdot a$, amb $r > 1$. A la propera iteració ($k = 2$), cada partícula de la primera iteració se substitueix per tota la configuració a la iteració $k = 1$. Així, el nombre de partícules de l'estructura serà n^2 i la mida lineal serà $r^2 \cdot a$. Així, en anar fent iteracions, quan es realitzi la $(k + 1)$ -èsima iteració, les n unitats de la k -èsima configuració corresponent a l'estructura obtinguda en la $(k - 1)$ -èsima iteració, se substitueixen per tota l'estructura generada a la k -èsima iteració. Vegeu la figura 4, per fer-vos una idea de les primeres iteracions d'una fractal determinista que presenta una estructura ramificada anàloga a les observades per a la majoria de fractals experimentals (figures 1 i 2) (Vicsek, 1989). En el límit, quan $k \rightarrow \infty$, obtenim una fractal matemàtica determinista. La dimensió fractal d'aquests objectes es pot obtenir fàcilment a partir de (4), ja que podem assimilar $L = r^k \cdot a$ i $N(L) = n^k$, d'on obtenim la següent expressió exacta per a la dimensió fractal:

$$D = \frac{\log n}{\log r} \quad (10)$$

que per al cas de la figura 4 condueix a

$$D = \log 5 / \log 3 = 1,465 < d = 2,$$

com era d'esperar.

Un altre tipus molt interessant és el de les fractals a l'atzar, és a dir, generades per regles deterministes però aplicades a l'atzar (de forma estocàstica). En general, per a aquest tipus de fractals no és sempre fàcil trobar una expressió anàloga a (10) i, per tant, la dimensió fractal s'haurà de trobar per altres mètodes, en particular a partir de l'expressió (9). El concepte d'autosemblança és propi de fractals deterministes, però per al cas de les generades estocàsticament s'acostuma a dir que són autosemblants en sentit estadístic.

Per als casos de fractals estocàstics, més semblants a les que s'obtenen de forma experimental, el mètode de recompte de caixes, per determinar la dimensió fractal

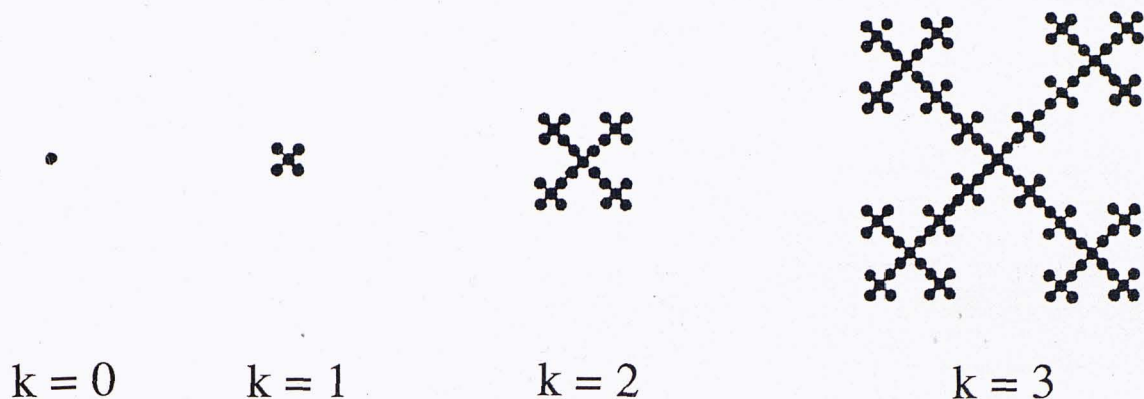


Figura 4: Exemple de construcció d'una fractal determinista immersa en $d = 2$ (Vicsek, 1989)

segons (9), és molt laboriós. Per això, és molt més efectiu calcular D a partir de la funció d'autocorrelació de parells o funció densitat-densitat:

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}'} \rho(\vec{r} + \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (11)$$

la qual ens indica quina és la probabilitat que dos punts separats una distància \vec{r} pertanyin a l'estructura. N és el nombre de partícules de la fractal i ρ és la densitat local de partícules, p.e. val 1 si en el punt situat a distància \vec{r} d'un origen arbitrari hi ha partícula, i 0 en cas contrari. Normalment les fractals són isotropes (les correlacions no depenen de la direcció) i per tant la funció de correlació només dependrà del mòdul de \vec{r} , $C(r)$.

En un objecte fractal, la funció de correlació depèn de la distància d'una manera no trivial, i es pot veure que $C(r)$ satisfà la llei d'escala següent amb r :

$$C(r) \sim r^{-\alpha} \quad (12)$$

on $0 < \alpha < d$. Això ens indica que per a fractals estocàstics, la densitat de partícules és una funció decreixent amb la distància. Si calculem el nombre de partícules, $N(L)$, que hi ha dins d'una esfera de radi L a partir de la seva distribució de densitat obtenim

$$N(L) \sim \int_0^L \dots \int_0^L C(r) d^d \vec{r} \sim L^{d-\alpha} \quad (13)$$

on a partir de (3) és immediat veure que

$$D = d - \alpha \quad (14)$$

la qual cosa permet trobar dimensions fractals a partir del càlcul de la funció de correlació (11).

Experiments en electrodeposició

L'electrodeposició és un exemple fascinant de fenomen de creixement sota condicions de no equilibri, el qual dona lloc a la formació d'estructures fractals similars a d'altres processos de cristallització o fenòmens de desplaçament d'interfases (figura 1).

En els experiments d'electrodeposició, l'estructura fractal que creix és deguda al fet d'aplicar una diferència de potencial (ΔV) a través d'una dissolució d'una sal metàl·lica (per exemple ZnSO_4) mitjançant dos elèctrodes (generalment metalls: Zn, Cu) i al fet que el pas de corrent elèctric es manté gràcies a dos processos electroquímics que tenen lloc a ambdós elèctrodes. A l'ànode, es produeix la dissolució del metall de l'elèctrode ($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n e^-$), procés que allibera n electrons que, en fluir pels circuits elèctrics exteriors, fan que al càtode es puguin descarregar els ions metàl·lics (cations) de la sal de la dissolució ($\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$), la qual cosa tanca el circuit elèctric. Els experiments quasi-bidimensionals s'han realitzat en una capa de dissolució electrolítica posada entre dues plaques de vidre de 5 mm de gruix i confinada entre els dos elèctrodes a temperatura ambient (figura 5). En aquest cas, les estructures generades tindran una geometria paral·lela, ja que reflectiran la geometria de la cèl·lula. Les dimensions de la cèl·lula dependran del gruix dels fils emprats com a elèctrodes i de la longitud i separació.

Per a una anàlisi quantitativa dels electrodipòsits quasi-bidimensionals, s'enregistra l'estructura que ha crescut després d'un cert temps (uns quants minuts) mitjançant una lupa estereoscòpica connectada a una càmera de vídeo estàndard. La imatge es transfereix a un sistema de tractament d'imatges connectat a un PC. El sistema de digitalització consisteix a quadricular la imatge amb una xarxa quadrada (512×512), on cada cella de la xarxa (pixel) ens donarà idea de la resolució de la imatge, i assignar un byte d'informació a cada pixel de la xarxa (256 tons de grisos) si es fa en blanc

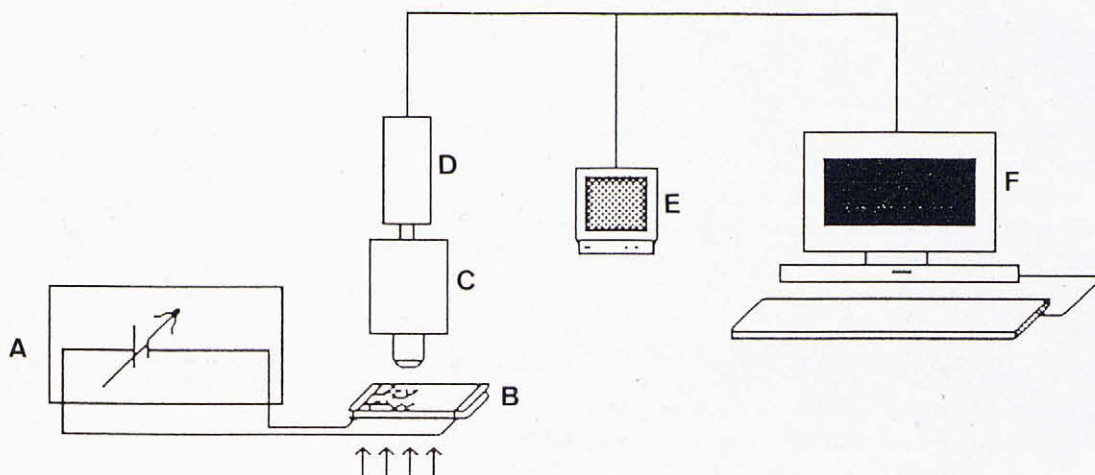


Figura 5: Dispositiu experimental per fer estudis d'electrodeposició quasi-bidimensional. Consta de: (A) potència, (B) cèl·lula on creix l'estructura, (C) lupa estereoscòpica, (D) càmera TV, (E) monitor TV i (F) PC amb targeta digitalitzadora

i negre o tres bytes si es fa en colors (un byte per a cada color bàsic). Un cop digitalitzada la imatge es binaritza de forma relativa a un llindar d'intensitat, per definir millor el contorn de l'agregat. És ara quan podem aplicar els conceptes de la geometria fractal ja que la figura digitalitzada, un cop binaritzada, és assimilable a un agregat de partícules ordenades d'una certa forma (s'associa una partícula a un pixel negre).

A la figura 6 es pot veure un electrodipòsit de Zn generat a partir d'una dissolució de $ZnSO_4$ 0,15 M, amb una diferència de potencial aplicada de 10 volts i amb una separació entre elèctrodes de 5 cm. Els elèctrodes són de Zn d'un gruix aproximat de $200 \mu m$ (micres). El temps necessari per generar aquesta estructura és de 20 min i l'alçada mitjana del dipòsit és aproximadament de 5 mm.

Caracterització fractal d'electrodipòsits experimentals

Si volem caracteritzar l'estructura de la figura 6 en termes de la dimensió fractal podem aplicar les expressions (8)-(9) per trobar-ne la dimensió de capacitat, D_c , i les expressions (11)-(14) per trobar-ne la dimensió de correlació, D_{corr} . De fet, per simplificar el càlcul i a causa del fet que aquests tipus d'estructures són molt semblants a les fractals estocàstiques, farem una aproximació estadística a l'hora d'efectuar el còmput, i en comptes de fer-ho a partir de tots els punts de l'agregat, farem la mitjana sobre uns 500 punts escollits a l'atzar en una regió intermèdia de l'estructura, de forma que en anar augmentant la mida de la caixa/bola amb què recobrim l'estructura no sortim de la figura (de fet si fos un objecte generat per simulació matemàtica podríem aplicar condicions periòdiques als costats de la figura). A més, per trobar la dimensió de capacitat (D_c) no la calcularem a partir de les expressions (8)-(9) sinó fent servir una expressió semblant a (3); això es basa en el

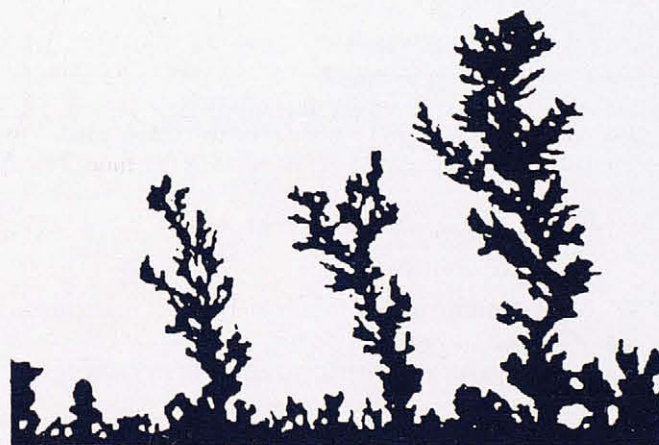


Figura 6: Imatge digitalitzada d'un electrodipòsit de Zn

càlcul de la massa (quantitat de punts de l'agregat) continguda dins d'una bola/caixa de dimensió lineal r ($a < r < L$), que de forma similar a (3) verificarà la llei d'escala següent:

$$M(r) \sim r^{D_c} \quad (15)$$

A la figura 7 es veuen les representacions log-log de $M(r)$ i $C(r)$ segons r —prèviament adimensionalitzada segons (7)—, on $r = 2^o = 1$, representa la mida lineal global de l'agregat ($2^9 = 512$ pixels) i r^{-9} representa el límit de resolució experimental (1 pixel). Per poder tro-

bar les dimensions fractals D_c i D_{corr} intentarem fer un ajust de regressió lineal en un interval d'escala on tingui sentit fer-ho. Per això, es fa una anàlisi de les derivades locals (trobades numèricament per a cada mida r considerada), i la zona on més o menys hem obtingut un valor constant serà l'interval vàlid per fer l'anàlisi de regressió lineal. A la figura 8 es representen aquestes derivades locals i s'observa que l'interval d'escala en què tindria sentit fer això és molt reduït (si se'n pot parlar) i no tindrà gaire sentit calcular D_c i D_{corr} .

Dimensions fractals generalitzades

Una discussió més extensa de les mesures fractals d'un agregat experimental és millor fer-la en termes de les anomenades dimensions fractals generalitzades, D_q , on $q \in R$ és un índex que ens caracteritza la dimensió fractal. Això és adequat per a estructures fractals que necessiten un nombre infinit d'exponents tipus dimensió per caracteritzar-ne les propietats d'escala (Vicsek, 1989).

Hi ha diferents procediments desenvolupats per calcular l'espectre de dimensions fractals generalitzades. Aquí n'explicarem un de basat en un algorisme tipus *box counting* semblant a l'introduït per calcular D segons (9). Es defineix una funció de partició (a causa de la seva analogia amb la mecànica estadística)

$$Z_q(\varepsilon) \equiv \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon) \quad (16)$$

on $p_i(\varepsilon)$ és la porció relativa de massa (quantitat de partícules) continguda dins de la i -èsima caixa/bola de mida lineal ε que recobreix l'agregat, de manera que estiguin normalitzades

$$\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i(\varepsilon) = 1 \quad (17)$$

i $N(\varepsilon)$ és el nombre mínim de caixes/boles de mida lineal ε que recobreixen l'agregat.

Aquesta funció de partició escala amb la mida lineal ε de la caixa/bola de la forma següent:

$$Z_q(\varepsilon) \sim \varepsilon^{(q-1)D_q} \quad (18)$$

Aquesta relació ens permet trobar la dimensió fractal generalitzada a partir d'una representació log-log de la forma que ja hem descrit anteriorment

$$D_q = \frac{1}{(q-1)} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log Z_q(\varepsilon)}{\log(\varepsilon)} \quad (19)$$

expressió que per a $q = 1$ és indeterminada, i a partir de (18), agafant el límit de forma adequada, tindrem

$$D_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\log(\varepsilon)} \left\{ \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i(\varepsilon) \log p_i(\varepsilon) \right\} \quad (20)$$

En aquesta versió més general, és fàcil veure que les dimensions fractals introduïdes anteriorment D_c i D_{corr} coincideixen amb D_0 i D_2 , respectivament. A causa de la forma de l'expressió (20) per trobar D_1 es veu que D_1 està relacionada amb la informació ($I \equiv \sum p_i \cdot \log p_i$, com és usual en mecànica estadística) de l'estructura fractal, és per això que s'anomena *dimensió d'informació*. De la mateixa manera, D_0 és la *dimensió de capacitat* (dimensió fractal usual) i D_2 és la *dimensió de correlació*.

En general D_q ens donarà idea de les propietats d'escala, no de l'estructura global ($q = 0$), sinó de diferents zones segons el seu pes, és a dir, per a $q < 0$ tindran més importància les zones de probabilitat baixa ($p_i \rightarrow 0$) i per $q > 0$ en tindran més les zones de probabilitat alta ($p_i \rightarrow 1$).

Les fractals autosemblants obtingudes a partir d'una llei matemàtica determinista tenen

$$D_q = D \quad (\forall q \in R),$$

i es diu que la mesura de la seva distribució massica és uniforme. Llavors, per a les fractals estocàstiques (més semblants a les experimentals) també direm que són autosemblants, en sentit estadístic, quan tot l'espectre de dimensions fractals generalitzades és igual a D . A l'hora de calcular D_q per a estructures fractals obtingudes experimentalment s'haurà de fer en sentit estadístic, és a dir, o bé fent la mitjana del càlcul de $Z_q(\varepsilon)$ per a cada ε considerada sobre un determinat nombre de xarxes, on l'origen de cada xarxa s'agafa aleatòriament, o bé realitzant un cert nombre d'experiments sota les mateixes condicions experimentals i, per a cada estructura obtinguda, calcular $Z_q(\varepsilon)$ només per a una xarxa i fer-ne la mitjana després. De totes maneres, a causa de les limitacions experimentals, $\varepsilon = 1$ ($l = L$) és la caixa màxima que podem prendre (limitacions de mida finita) i $\varepsilon = 2^{-n}$ (1 pixel), on n és la resolució del procés de digitalització ($2^n \times 2^n$), és la caixa mínima que podem prendre (resolució experimental del procés); aquestes lleis d'escala només seran vàlides en un determinat interval.

Obtenció de dimensions fractals generalitzades en electrodipòsits

Tornant a l'estructura fractal de l'electrodipòsit de Zn anterior (figura 6), podem aplicar les expressions (16)-(19) per trobar D_0 ($=D_c$) i D_2 ($=D_{corr}$). Les representacions log-log obtingudes (figura 9) semblen indicar un bon comportament d'escala (recordem que ha de sortir una representació lineal), però si fem el càlcul numèric de les derivades locals veiem (figura 10) que no hi ha cap interval on les D_q es mantinguin constants ni oscil·lin al voltant d'un cert valor mitjà, cosa que indica que no té sentit aplicar la llei d'escala (18). Això és així ja que s'ha agafat tot l'agregat i, a causa del procés de digitalització i posterior binarització, s'ha perdut l'estructura interna de les branques, a més que, a causa del cert gruix (200 μm) dels elèctrodes, la figura 6 és una projecció so-

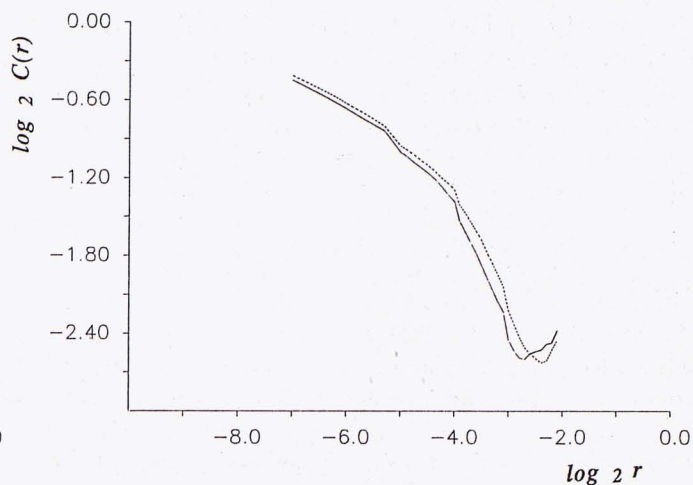
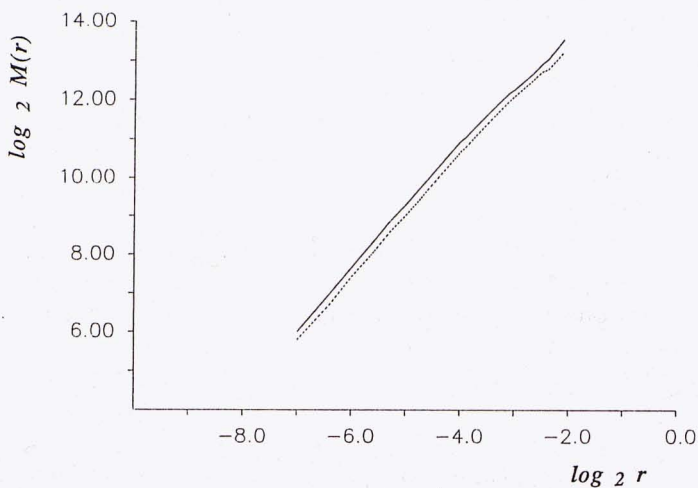


Figura 7: Representació de: (A) $\log_2 M(r)$ vs. $\log_2 r$ i (B) $\log_2 C(r)$ vs. $\log_2 r$ calculada a partir de l'estructura de la figura 6. La línia contínua representa el cas de recobriment amb caixa quadrada de longitud r i les discontinües, amb boles de radi r

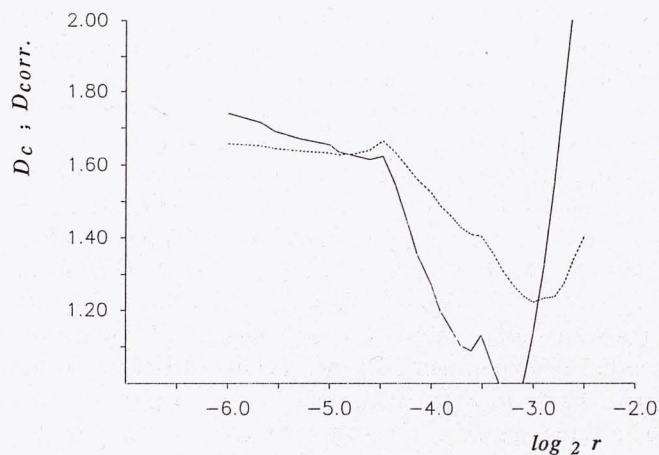


Figura 8: Derivades locals obtingudes de la representació de la figura 7. La línia contínua representa el valor de D_c i la discontinüa de D_{corr}

bre un pla de l'estructura quasi-bidimensional real que s'obté experimentalment.

Per resoldre això, i pel fet de que és a la interfase elèctrode-dissolució on es produeix el procés d'agregació i creixement que dona lloc a l'estructura fractal del dipòsit, ens restringirem al contorn (interfase elèctrode-dissolució) de l'estructura fractal de l'electrodipòsit (figura 6) ja que és on està contingut el seu caràcter fractal i així minimitzarem els efectes tridimensionals de l'experiment real. A la figura 11 es veu la representació log-log de la llei d'escala (18) i si en calculem les derivades locals (figura 12) observarem com ara sí que tenim un bon comportament de la derivada local, ja que es veu una oscil·lació al voltant d'un cert valor mitjà. És per això que s'agafa un cert interval per poder-ne fer una anàlisi de regressió lineal i així trobar de manera millor els valors de les dimensions fractals generalitzades con-

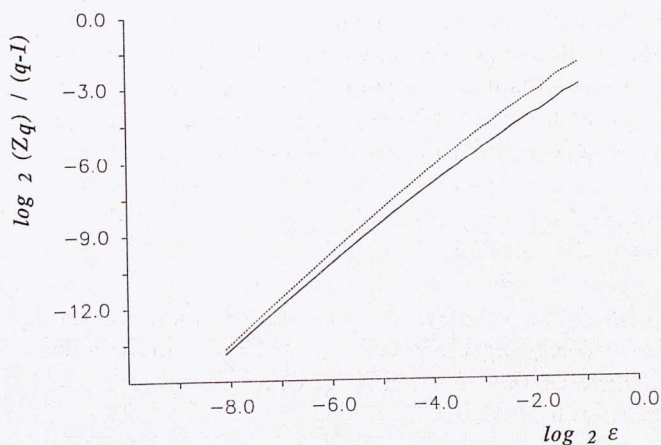


Figura 9: Representació de $\log_2 Z_q(\epsilon)/(q-1)$ vs. $\log_2 \epsilon$ per a tota l'estructura de la figura 6. La línia contínua representa el cas $q = 0$ i la discontinüa, el cas $q = 2$

siderades. Això dona lloc als valors següents:

$$D_0 = 1,568 \pm 0,003 \text{ i } D_2 = 1,626 \pm 0,005.$$

D'aquests resultats, encara que molt precisos, no podem dir-ne res sobre l'exactitud i molt menys sobre el caràcter autosemblant de l'electrodipòsit de Zn considerat. Creiem que a causa dels efectes 3D i del procés de digitalització emprat, s'han comès una sèrie d'errors sistemàtics. A més no sabem res de com influeixen els paràmetres experimentals que podem controlar (concentració, diferència de potencial aplicat, dimensions de la cella, etc.) en la morfologia dels agregats i en la seva estructura fractal.

Diagrama de morfologies en l'electrodeposició del Zn

Si es realitza un estudi experimental de l'electrodeposició quasi-bidimensional del Zn en una cella elec-

troquímica amb simetria paral·lela, s'observen els diferents règims de creixement obtinguts en altres situacions experimentals (Vicsek, 1989), des del règim dendrític anisòtrop fins al règim fractal irregularment desordenat, i també altres noves estructures que són barreges de dendrites amb ramificacions obertes més de tipus fractal.

Els experiments quasi-bidimensionals portats a terme s'han realitzat en un dispositiu similar al descrit en la figura 5. La cella està constituïda per dos elèctrodes de Cu de 3,5 cm de llarg, separats a una distància de 3 cm. Els fils de Cu emprats com a elèctrodes tenen un diàmetre de 70 μm , la qual cosa fa que els efectes tridimensionals es redueixin considerablement, ja que la dissolució estarà confinada en un gruix de 70 μm entre les dues plaques de vidre de 5 mm de gruix ja descrites anteriorment. L'interval de diferència de potencial aplicada (ΔV) és de 0-20 V i el de concentració (c) de ZnSO_4 és de 0,01-0,75 M. Els experiments es fan a temperatura ambient i el temps de creixement és entre 5 i 45 min.

A la figura 13 es pot veure en forma de diagrama un resum dels diferents tipus de morfologies obtingudes en fer experiments variant c i ΔV . Els diferents tipus d'estructures obtingudes es caracteritzen per la seva morfologia i perquè s'hi poden definir unes zones on s'obté una certa morfologia. Es poden distingir cinc tipus de morfologies (Trigueros et al., 1991):

- i) a potencials baixos, el càtode es recobreix d'una estructura compacta que no creix.
- ii) a concentracions baixes, es formen estructures arborescents i creixen de forma homogènia amb un front ben definit.
- iii) a concentracions intermèdies ($0,03 \text{ M} \leq c \leq 0,1 \text{ M}$), s'observen les típiques dendrites.
- iv) a concentració més alta però per a potencials baixos, s'observa el creixement d'estructures ramificades que creixen en qualsevol direcció a partir de les puntes de les branques per ramificacions successives, i donen lloc a una estructura oberta.
- v) a concentracions altes i potencials alts, es veu que hi ha una competició entre el creixement d'estructures dendrítiques i obertes, i es forma una nova estructura que hem anomenat mixta, caracteritzada per unes branques en forma de dendrita però amb ramificacions obertes.

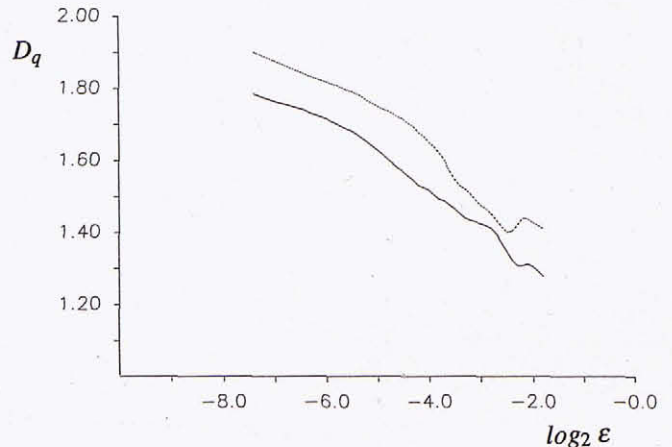


Figura 10: Derivades locals obtingudes de la representació de la figura 9. La línia contínua representa el valor de D_0 i la discontinua, de D_2

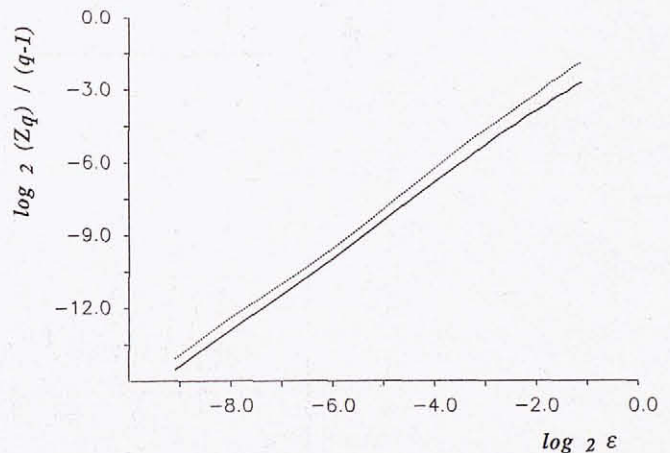


Figura 11: El mateix que la figura 9, però calculat a partir del contorn de l'agregat de la figura 6

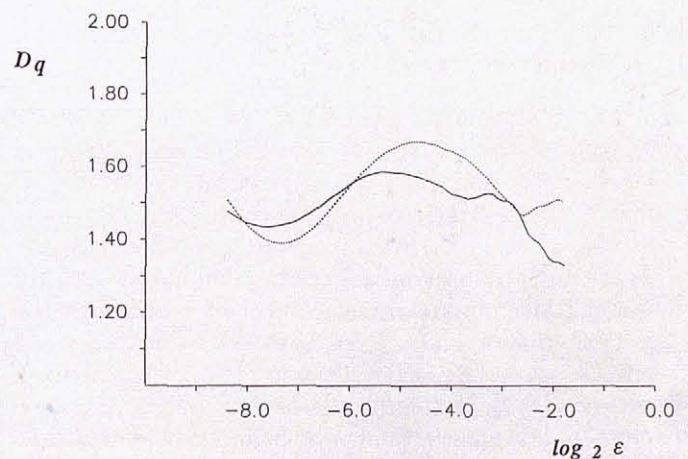


Figura 12: El mateix que la figura 10, però calculat a partir de la representació de la figura 11

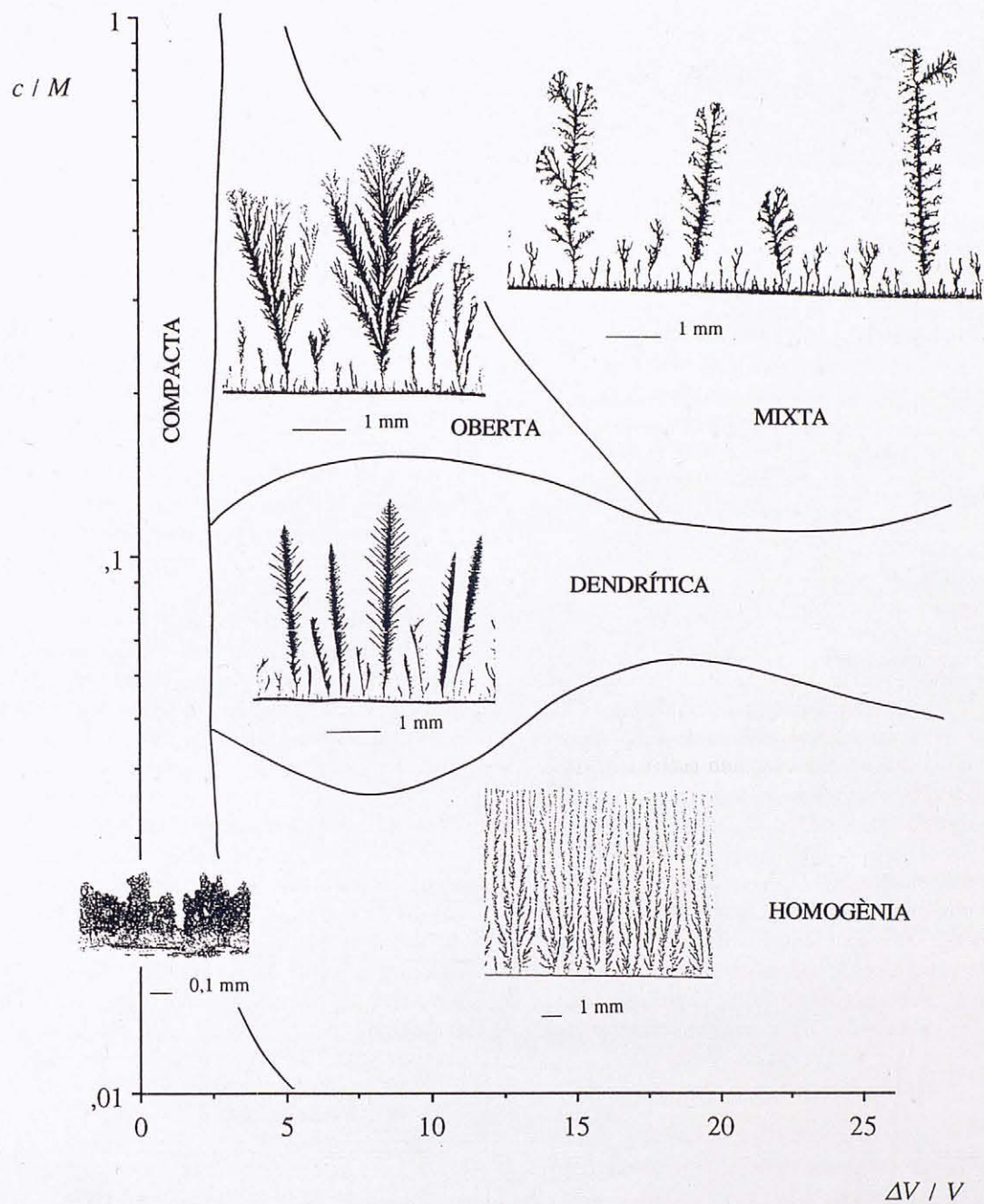


Figura 13: Diagrama de morfologies de les estructures obtingudes en l'electrodeposició quasi-bidimensional del Zn en termes de la concentració de $ZnSO_4$ (c) i de la diferència de potencial aplicada (ΔV)

$\Delta V/V$	c/M	q	D_q
4,0	0,75	0	1,601±0,004
		1	1,597±0,006
		2	1,597±0,006
		6	1,593±0,006
6,0	0,25	0	1,584±0,003
		1	1,587±0,003
		2	1,587±0,003
		6	1,588±0,002
6,0	0,40	0	1,638±0,003
		1	1,636±0,004
		2	1,639±0,005
		6	1,640±0,004

Taula 1: Valors de D_q per a estructures obertes ($2^{-7} < \varepsilon < 2^{-3}$)

$\Delta V/V$	c/M	q	D_q
6,0	0,02	0	1,441±0,005
		1	1,451±0,005
		2	1,451±0,004
		6	1,463±0,004
10,0	0,02	0	1,672±0,008
		1	1,663±0,008
		2	1,658±0,008
		6	1,630±0,007

Taula 2: Valors de D_q per a estructures homogènies ($2^{-7} < \varepsilon < 2^{-2}$)

De totes aquestes estructures, les que recorden més una estructura fractal són l'oberta i l'homogènia, i és en aquestes on té sentit fer una anàlisi de l'espectre de dimensions fractals generalitzades sobre el contorn de l'estructura (interfase elèctrode-dissolució). A la taula 1 es mostren alguns valors de les D_q obtingudes per diferents estructures obertes dins de l'interval on es veu que els valors de les diferents D_q avaluades és el mateix, per tant té sentit dir que aquesta morfologia dona una estructura fractal autosemblant i sembla que és independent de les condicions experimentals en què s'obté. És per això que podem parlar d'una dimensió fractal mitjana per a les estructures de la zona del diagrama de

morfologia oberta, amb el següent valor calculat per a diferents estructures $D \equiv \langle D_q \rangle = 1,61 \pm 0,02$ (Trigueros et al., 1991). Aquest valor és semblant al que s'obté a partir d'estructures fractals estocàstiques obtingudes per simulació (Vicsek, 1989). Per a la morfologia homogènia, els resultats obtinguts per a diferents D_q (taula 2) no semblen tan concloents com els de la morfologia oberta, ja que per a cada estructura l'autosemblança no és tan definitiva, però el que sí que s'observa és que els valors canvien bastant d'una part a una altra dins de la zona de la morfologia homogènia. Això es creu que pot ser a causa del tipus de creixement, ja que aquesta morfologia, a diferència de l'oberta, presenta un front de creixement pla molt ben definit.

Conclusions

En aquest treball s'ha intentat fer una breu introducció als conceptes de la geometria fractal per caracteritzar les estructures complexes i altament desordenades que s'obtenen en un gran ventall d'experiments diferents. En particular, s'ha presentat l'electrodeposició com a exemple d'experiment que genera estructures d'aquest tipus.

S'ha de remarcar l'interès creixent en l'estudi dels fenòmens físics que condueixen a la formació d'aquest tipus d'estructures, tant des d'un punt de vista bàsic, pel fet de conèixer més a fons la física dels fenòmens complexos i en particular l'estudi dels aspectes dinàmics, com aplicat, a causa del gran interès que hi ha des de fa uns deu anys pel coneixement més profund d'aquest tipus d'estructures i les seves aplicacions tecnològiques en una gran diversitat de camps de la ciència i tecnologia.

Finalment, respecte al fenomen de l'electrodeposició, s'ha de remarcar que, a part del seu interès aplicat en l'estudi de la corrosió i protecció de materials, estudi de relacions estructura-propietats i activitat catalítica de nous materials, és un camp on, en el terreny de la recerca bàsica, encara es desconeixen moltes coses, quasi tot, ja que, per exemple, no se sap ben bé el perquè de la formació de diferents morfologies, ni el seu mecanisme. A més hi ha molts fenòmens dinàmics nous que van apareixent a mesura que s'estudia més a fons el problema.

Bibliografia

- FEDER, J., *Fractals*, Plenum Press, (New York, 1988).
 MANDELBROT, B.B., *Fractals: Form, Chance and Dimension*, Freeman, (San Francisco, 1977).
 MANDELBROT, B.B., *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, (San Francisco, 1982).
 MANDELBROT, B.B., *Los objetos fractales*, Tusquets Eds., (Barcelona, 1989).
 TRIGUEROS, P.P., CLARET, J., MAS, F. i SAGUÉS, F., *J. Electroanal. Chem.*, **312**, 219 (1991).
 VICSEK, T., *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, (Singapur, 1989).